

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65575

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 K 15/34				
A 2 3 K 1/16	3 0 4 B	9123-2B		
A 2 3 L 1/28	Z			
3/3472				
A 6 1 K 7/00	K	9164-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-223860

(22)出願日 平成4年(1992)8月24日

(71)出願人 000002956

田辺製薬株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番10号

(71)出願人 591210622

ヤエガキ醸酵技研株式会社

兵庫県姫路市林田町六九谷681番地

(72)発明者 姜 聖花

兵庫県姫路市飾西390番地の3

(72)発明者 山下 和彦

兵庫県神崎郡大河内町大河451番地

(72)発明者 浅見 泰弘

兵庫県姫路市広畑区蒲田4丁目13番地

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 天然酸化防止剤

(57)【要約】

【目的】 食品、食品添加物、飼料、化粧品、医薬などに適した、安全性が高く、且つ強力な酸化防止剤の提供。

【構成】 きのこの抽出物を有効成分とする酸化防止剤を開示する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 きのこの抽出物を有効成分とする酸化防止剤。

【請求項2】 有効成分が水、含水エタノールまたは親水性有機溶媒による抽出物である請求項1記載の酸化防止剤。

【請求項3】 きのこの子実体または子実体の一部である請求項1または2記載の酸化防止剤。

【請求項4】 きのこの食用である請求項1～3記載のいずれか1つの酸化防止剤。

【請求項5】 きのこの薬用である請求項1～3記載のいずれか1つの酸化防止剤。

【請求項6】 人工栽培したきのこの廃棄物である請求項1または2記載の酸化防止剤。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は食品、食品添加物、飼料、化粧品などの酸化による品質低下を防ぐために必要な、安全性が高く、且つ強力な酸化防止剤に関する。

**【0002】**

【従来の技術および解決しようとする課題】食品、食品添加物、飼料、化粧品などの分野、とりわけ最も市場の大きい食品加工において、従来、酸化防止剤としては化学合成品が広く用いられてきた。すなわち、BHA（ブチルヒドロキシアニソール）およびBHT（ブチルヒドロキシトルエン）がその代表例として挙げられ、エリソルビン酸ナトリウム、クエン酸イソプロピル、dl- $\alpha$ -トコフェロール、没食子酸プロピル等が食品の種類に応じて使い分けられている。しかしながら、近年、化学合成品からなる食品添加物の安全性に対する消費者意識の高まりにより、BHAやBHT等の化学物質より、天然物質中から採取される酸化防止剤が好まれる傾向にある。

【0003】現在、食品加工に用いられている天然物由来の酸化防止剤としては、例えば、各種植物油に含まれるトコフェロール類、各種植物組織中に含まれるフラボン、ケルセチン、ルチン等のフラボン誘導体、茶葉、コーヒー豆、カカオ豆等に含まれるコーヒー酸、没食子酸、フェルラ酸等の没食子酸誘導体やカテキン等のポリフェノール類、綿実油に含まれるゴシポール、米ぬか中の $\gamma$ -オリザノール、ゴマ油中のセザモール・セザモリン、各種香料類の抽出物、タンパク加水分解物（ペプチド、アミノ酸）などが挙げられる。しかし、これらの酸化防止剤のうちトコフェロール以外のものについては以下のような理由によって汎用されていないのが現状である。

【0004】1) 工業的に生産する場合、原料の確保が質的・量的に安定していることが必須であるが、原料を植物に求める場合、産地、気候、品種等により、品質が大きく変動する場合が多い。

2) 酸化防止成分の含有量が概して少ないため、高純度のものを高収率で得ることが困難である。このため、食品に高濃度の添加が必要となり経済性が損なわれたり、多量に含まれる不純物が食品の物性に悪影響を及ぼしたりして用途が限られる場合が多い。

3) 化学合成品との比較において、概して酸化防止活性が低く、単独で使用しても十分効果が発揮されない場合が多い。したがって、複数の酸化防止成分が配合されて用いられる場合が多いが、食品毎に組合せや配合比率を変える必要があるなどの問題がある。

4) 対象食品に対する分散性や溶解性に問題があるものが多く、物性・性状的な面から応用範囲が限られたものになっている。

5) 味、におい、着色度などの官能面から問題があるものが多く、使用しづらい面が指摘されている。

【0005】上記のように天然物に酸化防止物質が広く分布していることが知られているが、実用面から考えると一長一短のものが多く、いまだ十分に市場の要望を満たしていると言えず、更に新しい給源からの強力な酸化防止剤の開発が望まれているのが現状である。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記状況に鑑み、自然界に広く分布し、日頃食品としてあるいは薬用として用いられている物の中で、これまで酸化防止剤の給源として知られておらず、また利用されていなかったものについて広く検索した結果、新しい給源から強力な酸化防止剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、きのこの抽出物を有効成分とする酸化防止剤を提供するものである。

【0007】本発明で用いるきのこの類は、食用あるいは薬用として利用されているものいずれでもよく、例えば、シイタケ、エノキタケ、シメジ、カワラタケ、マツタケ、マッシュルーム、マイタケ、シオーロ、オオウズラタケ、ナメコ、ヒラタケ、マンネンタケ、キクラゲ、サルノコシカケ等を挙げることができる。

【0008】これらのきのこの類から酸化防止活性を有する成分を得るには、きのこの子実体をそのまま原料とすることもできるが、通常、常法に従って、該きのこの子実体を一旦凍結乾燥、減圧乾燥、天日乾燥等により乾燥し、これを適当な溶媒で抽出後、濾過、遠心分離等の操作に付して抽出液とする。

【0009】抽出溶媒としては、水、アセトン、含水アセトン、メタノール、含水メタノール、エタノール、含水エタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトンなど一般に抽出溶媒として知られているものが使用できる。

【0010】かくして得られた抽出液は、酸化防止剤として、そのまましくは凍結乾燥、減圧乾燥、噴霧乾燥、天日乾燥によって乾燥粉末化し、または乳糖、デキストリン、ガム類、グリセリン酸エステルのような食品、化粧品、医薬等に許容される賦形剤、乳化剤を用い

て自体公知の方法で粉末、乳化液、オイル液、水溶液剤のような剤形とし、食品等の製造工程で添加、混和、浸潤その他の方法にて使用することができる。また、抽出液には酸化防止成分以外の不純物が多量に含まれているが、不純物が食品等の物性に悪影響を及ぼすことが懸念される場合には、公知の方法によって精製して用いる。精製方法としては各種有機溶媒を組合わせる溶媒精製法、活性炭、シリカゲル等を用いる吸脱着法、イオン交換樹脂、多孔性ゲル等を用いるクロマトグラフ法等が適宜使用できる。

#### 【0011】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。「％」は特に断らない限り、w/v％である。なお、特に断らない限り、酸化防止活性の測定は次の方法で行い、数値を示した。

【0012】ロダン鉄法〔ミツダ（Mitsuda）らの方法に準じて行った。〕

リノール酸0.13ml、99.5％エタノール10mlおよび0.05Mリン酸緩衝液（pH7.0）10mlに試料を0.1％となるように添加し、蒸留水で25mlにメスアップした。これを栓付き試験管（18mm×180mm）に移し、37℃のインキュベーターに入れ、経時的にリノ

ール酸の酸化の進行を調べた。一定時間ごとに、試料溶液0.1mlを試験管にとり、75％エタノール4.7ml、30％ロダン酸アンモニウム水溶液0.1mlを加え、ついで塩化第一鉄の3.5％塩酸溶液0.1mlを加え、さらに塩化第一鉄の3.5％塩酸溶液0.1mlを加えてから正確に3分後にOD<sub>500nm</sub>の吸光度を測定した。OD値が0.3を超えた時間をインダクションペリオド（I.P）とした。

#### 【0013】ラードを用いる自動酸化試験

酸化防止剤無添加のラード1gに試料を0.1％w/wを添加し、70℃の恒温槽（オープン使用）に所定時間保存したのち、過酸化価（POV）を測定した。過酸化価の測定は試験ラードをクロロホルムと酢酸の混合液（2：3）10mlに溶かし、飽和ヨウ化カリウム1ml添加し、1分間ふりまぜた後、冷暗所に5分間保存し、ついで水20mlを添加し、激しくふりまぜた後澱粉溶液を指示薬としてN/100チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定して行った。澱粉による青色が消失するときに終点とした。また、本試験と並行して空試験を行った。

#### 【0014】

#### 【数1】

$$\text{過酸化価} = \frac{(A - B) \times F}{C} \times 10 \text{ meq/kg}$$

A：本試験のN/100チオ硫酸ナトリウム標準液使用量(ml)

B：空試験のN/100チオ硫酸ナトリウム標準液使用量(ml)

C：試験ラード採取量(g)

F：N/100チオ硫酸ナトリウム標準液のファクター

#### 【0015】実施例1

市販の各種きのこの食用部分を洗浄後、凍結乾燥し、粉碎したものを試料とした。試料5gに80％エタノール100mlを加え、25℃で4時間振盪させながら抽出し、減圧濃縮したものについてロダン鉄法により酸化防

止活性を測定した。対照として、試料無添加物を用いた。結果を表1に示す。

#### 【0016】

#### 【表1】

きのこの種類	収率（％） <sup>a)</sup>	OD		I.P (days)
		6 days	8 days	
コントロール(対照)	—	0.08	0.35	8
シメジ	35.7	0.04	0.10	11
ヒラタケ	31.8	0.03	0.09	11
エノキタケ	47.0	0.08	0.24	9
シイタケ	27.2	0.06	0.22	9

a) (抽出物量(g)/試料100g) × 100

#### 【0017】実施例2

市販の各種きのこを実施例1と同様の方法で処理し、き

のこの抽出物を得た。抽出溶媒として80%エタノール  
もしくは99.5%エタノールを用いた。得られた抽出  
物の酸化防止活性をラードを用いる自動酸化試験で測定

した。結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

きのこの種類	収率 (%) <sup>a)</sup>	過酸化物質価(meq/kg)	
		120 hrs	144 hrs
コントロール(対照)	—	363.4	508.1
マッシュルーム	5.0	—	10.4
シイタケ	1.8	15.4	17.1
ナメコ	6.7	15.5	13.0
マンネンタケ	5.1	10.8	13.7
シメジ	5.3	25.8	64.9
エノキタケ	3.6	21.4	92.1

a) (抽出物量(g)/試料100g) × 100

【0019】実施例3

栽培したシメジを可食部位、廃棄部位および出荷後の根  
の部位に分け、それぞれの抽出物の酸化防止活性を実施

例2と同様の方法にて測定した。結果を表3に示す。

【0020】

【表3】

栽培シメジの部位	収率 (%) <sup>a)</sup>	過酸化物質価(meq/kg)	
		120 hrs	144 hrs
コントロール(対照)	—	451.5	551.6
可食部位	5.0	25.8	64.9
廃棄部位	7.5	16.2	20.2
根	2.0	29.2	135.2

a) (抽出物量(g)/試料100g) × 100

【0021】

【発明の効果】以上記載したごとく、本発明によれば、

食品、食品添加物、飼料、化粧品、医薬などに適した、  
安全性が高く、且つ強力な酸化防止剤が提供される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

A61K 7/00

識別記号

庁内整理番号

Z 9164-4C

F I

技術表示箇所

POWERED BY **Dialog**

---

**NATURAL ANTIOXIDANT**

**Publication Number:** 06-065575 (JP 6065575 A) , March 08, 1994

**Inventors:**

KIYOU SEIKA  
YAMASHITA KAZUHIKO  
ASAMI YASUHIRO

**Applicants**

TANABE SEIYAKU CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
YAEGAKI HAKKO GIKEN KK (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application Number:** 04-223860 (JP 92223860) , August 24, 1992

**International Class (IPC Edition 5):**

C09K-015/34  
A23K-001/16  
A23L-001/28  
A23L-003/3472  
A61K-007/00

**JAPIO Class:**

13.9 (INORGANIC CHEMISTRY--- Other)  
11.3 (AGRICULTURE--- Livestock)  
11.4 (AGRICULTURE--- Food Products)  
14.4 (ORGANIC CHEMISTRY--- Medicine)

**Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a strong antioxidant which can be added to food, etc., with a high safety by using an extract obtained by extracting a mushroom with water or an organic solvent as the effective component.

**CONSTITUTION:** An extract of a mushroom is used as the effective component of an antioxidant. The fruit body of the mushroom can be used as it is for extracting; however, the fruit body is usually dried by the usual drying method, such as breeze drying, vacuum drying, or solar drying, and then extracted with a suitable solvent, usually water, ethanol containing water, or a hydrophilic organic solvent. Any mushroom edible or usable as a drug can be used. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: C, Section No. 1212, Vol. 18, No. 313, Pg. 84, June 15, 1994 )

**JAPIO**

© 2002 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.  
Dialog® File Number 347 Accession Number 4421675